

Bilan d'énergie

Il nous a été demandé de calculer de faire le bilan énergétique. Sur base du flowsheet simplifié que nous avons complété en S2, nous avons déterminé que seulement trois réactions devaient être analysées, celles se produisant dans le bloc du four et dans le réacteur du reformage primaire, afin de réaliser le bilan :

- $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \Rightarrow 2H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$ (Combustion de $CH_{4(g)}$, réaction complète)
- $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \Rightarrow 3H_{2(g)} + CO_{(g)}$ (Reformage à vapeur de $CH_{4(g)}$, réaction à l'équilibre)
- $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \Rightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)}$ (Reformage à vapeur de CH_4 , réaction à l'équilibre)

Nous avons commencé par calculer le ΔH de chaque équation.

Le bloc 'Réacteur de reformage primaire'

Dans ce bloc, nous avons traité les réactions suivantes :

- $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \Rightarrow 3H_{2(g)} + CO_{(g)}$
- $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \Rightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)}$

Nous nous sommes d'abord intéressés à la première des deux. Nous savons que :

$$\Delta H_{react1}^o = 3\Delta H_{H_{2(g)}}^o + \Delta H_{CO_{(g)}}^o - (\Delta H_{CH_{4(g)}}^o + \Delta H_{H_2O_{(g)}}^o)$$

La réaction se passant dans un milieu à une température 'T' donnée, nous devons calculer les différences d'enthalpie molaire de formation des composés à cette température, sur base des données expérimentales. Pour cela, nous avons utilisé la relation suivante :

$$H_m^o(T_2) = \Delta H_{form}^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1)$$

En faisant des recherches, nous avons trouvé l'expression pour ΔC_p en fonction de 'T' suivante :

$$\Delta C_p = A + \frac{BT}{1000} + C\left(\frac{T}{1000}\right)^2 + D\left(\frac{T}{1000}\right)^3 + \frac{E}{\left(\frac{T}{1000}\right)^2} \quad (2)$$

où T est la température du milieu et A,B,C,D,E sont des constantes propres à chaque composant (cfr Annexe).

De (1) et (2), on trouve facilement :

$$H_m^o(T_2) = \Delta H_{form}^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left[A + \frac{BT}{1000} + C\left(\frac{T}{1000}\right)^2 + D\left(\frac{T}{1000}\right)^3 + \frac{E}{\left(\frac{T}{1000}\right)^2} \right] dT$$

ou encore

$$H_m^o(T_2) = \Delta H_{form}^o(T_1) + \left[AT + \frac{BT^2}{2 \cdot 10^3} + C\left(\frac{T^3}{3 \cdot 10^6}\right) + D\left(\frac{T^4}{4 \cdot 10^9}\right) + \frac{-10^6 E}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \quad (3)$$

En remplaçant la valeur des ΔH^o de chaque élément par leur valeur à la température 'T' obtenue avec (3), on peut facilement obtenir une expression pour ΔH_{react}^o . A titre d'exemple, nous avons réalisé le calcul complet pour un milieu réactionnel à une température standard de 1080 K.

Comme indiqué plus haut, nous savons que :

$$\Delta H_{react}^o = 3\Delta H_{H_2(g)}^o + \Delta H_{CO(g)}^o - (\Delta H_{CH_4(g)}^o + \Delta H_{H_2O(g)}^o)$$

Calculons donc les enthalpies de formation des différents composés à la température de 1080 K, sur base de la formule (3), des données précisées en annexe et des tables de données expérimentale à une température de 298.5 K :

$$- \Delta H_{H_2(g)}^o(1080K) = 23113 \text{ J}$$

$$- \Delta H_{CO(g)}^o(1080K) = -86170 \text{ J}$$

$$- \Delta H_{CH_4(g)}^o(1080K) = -30556 \text{ J}$$

$$- \Delta H_{H_2O(g)}^o(1080K) = -212480 \text{ J}$$

En utilisant ces données nous trouvons :

$$\Rightarrow \Delta H_{react1}^o = 3 \cdot 23113 + (-86170) - (-30556 + (-212480)) = 226205 \text{ J}$$

de la même façon, nous trouvons pour la seconde réaction les résultats suivants :

$$- \Delta H_{CO_2(g)}^o(1080K) = -352750 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{react2}^o = \Delta H_{CO_2(g)}^o + \Delta H_{H_2(g)}^o - (\Delta H_{H_2O(g)}^o + \Delta H_{CO(g)}^o)$$

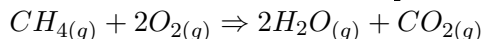
$$= -352750 + 23113 - (-212480 + (-86170)) = -30987 \text{ J}$$

Les deux réactions se produisant en même temps dans le même réacteur, nous pouvons établir un bilan énergétique général au bloc :

$$\Delta H_{general}^o = \Delta H_{react1}^o + \Delta H_{react2}^o = 226205 - 30987 = 195218 \text{ J}$$

Le bloc 'Four'

La réaction traitée dans cette partie est la suivante :



Nous savons que :

$$\Delta H_{react}^o = \Delta H_{CO_2(g)}^o + 2 \cdot \Delta H_{H_2O(g)}^o - (2 \cdot \Delta H_{H_2(g)}^o + \Delta H_{CH_4(g)}^o)$$

En supposant que la réaction se déroule à température ambiante, nous pouvons utiliser les table de ΔH^o pour une température de 298.5 K. Il vient :

$$\Delta H_{react}^o = -393510 + 2 \cdot -241830 - (-74600) = -802570 \text{ J}$$

La valeur trouvée nous indique que la réaction est exothermique. En effet, l'énergie dégagée par le four va être utilisée à alimenter le réacteur de reformage primaire, dont le bilan énergétique est endothermique.

Annexe

Données et constantes

On connaît les valeurs de ΔH^o pour les éléments suivants :

$$- CH_{4(g)} \Rightarrow -74.6 \text{ kJ/mol}$$

$$- H_{2O(g)} \Rightarrow -241.83 \text{ kJ/mol}$$

$$- CO_{(g)} \Rightarrow -110.53 \text{ kJ/mol}$$

$$- CO_{2(g)} \Rightarrow -393.51 \text{ kJ/mol}$$

On connaît les constantes permettant d'utiliser la formule (2) suivantes :

	A	B	C	D	E
$CH_{4(g)}$	-0.703	108.471	-42.521	5.862	0.678
$H_2O_{(g)}$	30.092	6.832	6.793	-2.534	0.082
$CO_{(g)}$	25.5675	6.0961	4.0546	-2.6713	0.131
$CO_{2(g)}$	34.2244	41.044	-23.5297	5.5352	-0.129
$H_{2(g)}$	33.066	-11.363	11.432	-2.772	-0.158

Code matlab

Voici une fonction en matlab créée par nos soins, nous permettant de calculer l'enthalpie d'un élément à une certaine température, en fonction des différentes constantes utilisées dans la formule (3).

```
function [Sol]= HmolT(Hfo,T2,A,B,C,D,E)
% Hfo est le delta H formation a 298K en kJ/mol, T2 est la temperature
pour
% laquelle on desire connaitre le nouveau delta H, A,B,C,D et E sont
% des donnees qui doivent etre prises sur le site nist et qui dependent
% de la molecule pour laquelle on calcule le nouveau H.
Intcp1 = A*298+B*(298^2)/2000+C*(298^3)/(3*1000^2)+D*(298^4)/(4*
1000^3) + (-1000^2) * E/298;
= A * T2 + B * (T2^2)/2000 + C * (T2^3)/(3 * 1000^2) + D * (T2^4)/(4 *
1000^3) + (-1000^2) * E/T2;
Sol = Hfo * 1000 + Intcp2 - Intcp1
end
```